

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): IKEMOTO, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: June 24, 2003  
Title: RESIST STRIPPING COMPOSITION  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

June 24, 2003

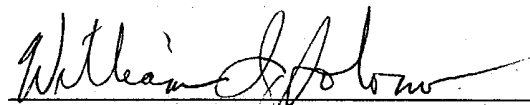
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s)  
hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s)  
2002-184941, filed June 25, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-184941

[ST.10/C]:

[JP2002-184941]

出 願 人

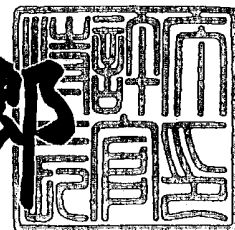
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 1月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3002127

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1999-308

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L021/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社 東京研究所内

【氏名】 池本 一人

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市太夫浜字新割 1 8 2 三菱瓦斯化学株式会社  
新潟研究所内

【氏名】 安部 幸次郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト剥離液組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0.001～0.5重量%のフッ素化合物、アミド系溶剤とエーテル系有機溶剤の混合溶媒と水から成ることを特徴とするレジスト剥離液組成物。

【請求項 2】 フッ素化合物がアンモニウム、アミンまたは第四級有機アンモニウムのフッ化物塩である請求項 1 記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項 3】 アミド系溶剤－エーテル系溶剤混合溶媒のエーテル溶媒がグリコール系エーテルである請求項 1 または 2 記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項 4】 アミド系有機溶剤がと比誘電率 25 以上を持つ化合物である請求項 1 ～ 3 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項 5】 フッ素化合物がフッ化アンモニウムである請求項 1 ～ 4 何れか 1 項記載のレジスト剥離組成物

【請求項 6】 防食剤を加えることを特徴とする請求項 1 ～ 5 何れか 1 項記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項 7】 防食剤が芳香族ヒドロキシ化合物、カルボキシル基含有有機化合物、もしくはその有機塩化合物、及びキレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項 8】 アミド系溶媒が DMF, DMAC, メチルアセトアミド、DMSO, スルホラン、HMPA、ホルムアミド、メチルホルムアミド、アセトアミド、NMP, N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、ジメチルカルバミン酸メチル、アセトニトリル、ラクタアミド、ヒドロキシ酪酸アミド、ピロリドン、ジメチルプロピルアミドから選ばれる少なくとも一種であり、エーテル溶媒がメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ジメトキシエチレン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチ

ルエーテル、メトキシブタノール、メトキシメチルブタノール、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、THF、クラウンエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～7何れか1項記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項9】アミド系有機溶剤が下記式(1)で表される構造を持ち、エーテル系有機溶剤が下記式(2)で表される構造を持つことを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト剥離液組成物。

【化1】

R1CONR2R3 (1)

(R1, R2, R3 =H、アルキルまたはヒドロキシアルキル)

R4-O-R5 (2)

(R4, R5=アルキルまたはヒドロキシアルキル)

【請求項10】アミド系有機溶剤量が5重量%以上かつエーテル系有機溶剤量が5重量%以上あることを特徴とする請求項1～9何れか1項記載のレジスト剥離液組成物

【請求項11】アミド系有機溶剤量が5重量%以上かつエーテル系有機溶剤量が5重量%以上で全有機溶剤量が82重量%以上を特徴とする請求項1～10何れか1項記載のレジスト剥離液組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、無機質基体上にフォトリソレジストを塗布し、露光、現像により、パターンを形成し、次いで該フォトリソレジストパターンをマスクとし、非マスク領域の無機質基体を反応性ガスを使用しドライエッチングを行った後、アッシングを行い、残存するレジスト残渣（保護堆積膜）

を無機質基体から剥離する方法によって製造される。一方、上記無機質基体上のレジストをドライエッチングする際には通常塩素系ガスを使用しているが、ドライエッチングの際に、塩素系の反応性ガスとレジストの反応物であるレジスト残渣が生成する。この保護堆積膜が残存すると、断線や配線異常の原因となり、種々のトラブルを引き起こすため、レジスト残渣の完全な除去が望まれる。

従来、これらの方法のレジスト残渣を剥離する洗浄液としては、アルカリ剥離剤が一般的に使用されている。アルカリ性剥離剤としては、アルカノールアミンまたはポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物、スルホン化合物及びグリコールモノアルキルエーテルから成る剥離剤（特開昭62-49355号）、ジメチルスルホキシドを主成分とし、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル及び含窒素有機ヒドロキシ化合物から成る剥離剤（特開昭64-42653号）等が挙げられる。しかしながら上記のアルカリ性剥離剤は、使用時に吸湿した水分よりアミンが解離してアルカリ性を呈し、剥離の後にアルコール等の有機溶剤を使用しないで水洗を行った場合には水洗時にアルカリ性を呈し、微細配線加工の配線材料に多用されるアルミニウム等に対する腐食作用が強く、近年の寸法精度が厳しい微細加工には好ましくない。

近年、レジスト残渣の除去能力が高く、且つ簡便な方法としてフッ素化合物にアミド、DMSO溶剤および防食剤を含む水溶液としてのレジスト剥離液組成物が使用されつつ有る（特開平8-202052号、特開平11-067632）。しかしながら、これらアミド系溶剤フッ素系レジスト剥離液組成物はlow-k材料と呼ばれるTEOS, HSQ, FSGのような低誘電率膜への腐食性が大きいという欠点を有している。

#### 【0002】

##### 【発明が解決しようとする課題】

以上の如く、ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子の配線工程におけるドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を低温、短時間で完全に除去でき、低誘電率膜への影響の少ないレジスト用剥離液組成物を提供することにある。

#### 【0003】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記従来技術における種々の問題点を解決すべく鋭意検討を行い、反応性ガスを用いたドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を剥離する際、フッ素化合物は0.001～0.5重量%でアミド系溶剤－エーテル系溶剤混合溶媒を含む水溶液であるレジスト剥離液組成物を使用することにより配線材料等を腐食することなく、極めて、容易に、剥離できることを見出し、且つリンス時に配線を腐食しないことを見だし本発明を成すに至った。すなわち、本発明は、フッ素化合物を0.5重量%以下、アミド系溶剤－エーテル系溶剤混合溶媒と水から成ることを特徴とするレジスト剥離液組成物に関する。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明の実施の形態】

本発明に使用されるフッ素化合物は、アンモニウム、有機アミンまたは有機アンモニウムのフッ化物塩、例えば、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、エタノールアミンフッ化水素塩、メチルエタノールアミンフッ化水素塩、ジメチルエタノールアミンフッ化水素塩、ヒドロキシルアミンフッ化水素塩、ジメチルヒドロキシルアミンフッ化水素塩、トリエチレンジアミンフッ化水素塩等が挙げられる。これらのフッ素化合物の中で好ましくは、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウムであり、より好ましくはフッ化アンモニウムである。これらの塩は単独、もしくは混合しても何ら支障ない。フッ素化合物は、全溶液中0.001～0.5重量%の濃度範囲で使用される。フッ素化合物の濃度が高い場合には、析出しやすく好ましくない。

## 【 0 0 0 5 】

本発明においてアミド系溶剤とは比誘電率25以上の溶剤である。アミド系有機溶剤は高い比誘電率のためレジスト剥離能力が高い特徴を持っているが、low k材料への腐食性が高く、フッ素化合物の溶解度が低い欠点を持っている。これに対しエーテル系溶剤はレジスト剥離能力が若干劣るが、フッ素化合物の溶解度が

高くlow k材料への腐食性が小さくなる利点を有している。本発明はアミド系溶剤とエーテル系溶剤を混合することで両者の利点のみを使用することを特徴とする。アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒はそれぞれ5重量%以上が好ましい。混合比は適時選択されるがこの混合比を大きくはずれると混合する効果が十分に発現しない。

## 【0006】

本発明に使用されるアミド系溶剤はジメチルフォルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン、HMPA、ホルムアミド、メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N'-ジメチルエチレン尿素、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、ジメチルカルバミン酸メチル、アセトニトリル、ラクトアミド、ヒドロキシ酪酸アミド、ピロリドン、ジメチルプロピルアミドが例としてあげられる。エーテル系溶剤はメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ジメトキシエチレン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、メトキシブタノール、メトキシメチルブタノール、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、THF、クラウンエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が例としてあげられる。このアミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒は上記の化合物に限定されるモノでなく、必要に応じて選択される。エーテル系溶剤混合溶媒の中でグリコールエーテル類が入手しやすく、使用しやすい。これらのアミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒は2種以上を併用しても良い。また、アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒は、全溶液中1~99.999重量%の濃度範囲で使用されるが、好ましくは30重量%以上である。アミド系溶剤-エーテル系溶剤混



合溶媒が、30重量%より低い濃度では、配線材料の腐食が激しくなる。さらに好ましくは全有機溶剂量が82%以上である。本発明に用いられる水の濃度は制限が無く、フッ素化合物、アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒の濃度を勘案して添加される。

## 【0007】

本発明のレジスト剥離液組成物は無機質基体を反応性ガスによるドライエッチングを行い、プラズマによるアッシングを行った後に残存するレジスト残渣を剥離するために使用される。本発明のレジスト剥離液組成物を使用してレジスト残渣を剥離する際、通常は常温で充分であるが、必要に応じて適宜、加熱する。さらに、本発明に使用されるリンス液は、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、ジメチルアセトアミド、DMSO、グリコールエーテル、エタノールアミン等の水溶性有機溶剤を使用してもよく、超純水のみによるリンスでも何ら問題はない。また、上記の水溶性有機溶剤と超純水との混合物をリンス液として使用することを何等差し支えない。

本発明の洗浄液に、アミン、アンモニア、アンモニウム、ヒドロキシアミン等のカチオン成分やカチオン系、アニオン系、ノニオン系の様な界面活性剤を添加することは、何等差し支えなく、好適に使用される。また、リン酸系、カルボン酸系、アミン系、オキシム系キレート化合物を添加することは、何ら差し支えない。カルボキシル基含有有機化合物及びその有機塩類を添加しても何ら差し支えなく、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を添加できる。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせで配合できる。また、本発明の洗浄液に、糖類、糖アルコール、ポリフェノール類、第4級アンモニウム塩等の無機質基体の腐食防止剤を添加することも、何等差し支えない。

本発明に使用される無機質基体とは、シリコン、 $\alpha$ -シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン-タングステン、窒化チタン、タングステン、タンタル、タンタル酸化物

、タンタル合金、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO（インジウム、錫酸化物）等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン等の化合物半導体、さらにLCDのガラス基板等が挙げられる。

【0008】

【実施例】

次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、Al合金（Al-Si-Cu）配線体を形成し、さらに酸素プラズマにより灰化処理を行った後の半導体装置をテストピースとした。

半導体装置はシリコン基板の上に酸化膜が形成され、酸化膜上に、配線体であるAl合金が形成され、側壁にレジスト残渣が残存している。

【0009】 実施例1

ジエチレングリコールモノメチルエーテル50重量%、DMAC 35重量%、フッ化アンモニウム0.1重量%、残分水からなる溶液に室温10minでテストピースを浸漬した後、超純水でリンスを行い、乾燥した。側面壁に残存するレジスト残渣の剥離性および、Al合金層の表面の腐食状態について電子顕微鏡（SEM）観察を行った。レジスト残渣物は完全に除去され、配線体に腐食は見られなかった。

この溶液のTEOS膜のエッチングレートは1/min以下であった。

【0010】 実施例2～23

実施例1と同様の実験を溶液の成分を変え行った。その結果を表1にまとめた。

【0011】

【表1】

| 実施例 | アミド系溶剤   | エーテル系溶剤 | フッ素化合物      | 添加物              | 水分      | 剥離性 | AI 腐食性 TEOS エッチングレート |
|-----|----------|---------|-------------|------------------|---------|-----|----------------------|
| 2   | DMAC 70% | MDG 15% | NH4FO.1%    |                  | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 3   | DMAC 70% | MTG 15% | NH4FO.1%    |                  | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 4   | DMAC 90% | PEG 5%  | NH4FO.1%    |                  | 4.95%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 5   | DMF 15%  | MDG 15% | NH4FO.1%    |                  | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 6   | DEAC 35% | MDG 50% | NH4FO.1%    |                  | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 7   | DMAC 20% | MDG 60% | NH4FO.2%    |                  | 19.8%   | 剥離  | 腐食なし<br>1/min        |
| 8   | DMF 20%  | MDG 60% | NH4FO.2%    |                  | 19.8%   | 剥離  | 腐食なし<br>1.5/min      |
| 9   | MMAC 20% | MDG 50% | NH4F1%      |                  | 29%     | 剥離  | 腐食なし<br>1.8/min      |
| 10  | DMAC 35% | BDG 50% | NH4FO.02%   |                  | 14.98%  | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 11  | DMAC 66% | MDG 15% | NH4FO.1%    | CH3COONH4 4%     | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br>1/min        |
| 12  | DMAC 69% | MDG 15% | NH4FO.1%    | NH3 1%           | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br>1/min        |
| 13  | DMAC 66% | MDG 15% | NH4FO.1%    | butanoneoxime 4% | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 14  | DMAC 10% | MDG 75% | NH4F 0.02%  |                  | 14.98%  | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 15  | DMAC 70% | MDG 15% | NH4FO.1%    | EA 0.002%        | 14.898% | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 16  | DMAC 10% | MDG 85% | EA-HF 0.02% |                  | 4.98%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 17  | DMAC 70  | MPG 15% | NH4FO.02%   |                  | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 20  | DMSO 70% | MDG 15% | NH4FO.2%    |                  | 14.8%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 21  | DMAC 70% | MDP 15% | NH4FO.1%    |                  | 14.9%   | 剥離  | 腐食なし<br><1/min       |
| 22  | DMAC 20% | MDG 65% | NH4FO.2%    |                  | 14.8%   | 剥離  | 腐食なし<br>1.5/min      |
| 23  | DMF 20%  | MDG 50% | NH4F1%      |                  | 29%     | 剥離  | 腐食なし<br>1.9/min      |

MDG = ジエチレングリコールモノメチルエーテル、BDG = ジエチレングリコールモノメチルエーテル、  
MTG = トリエチレングリコールモノメチルエーテル、PEG = ポリエチレングリコール、

DMDG = ジエチレングリコールジメチルエーテル、MPG = テトラヒドロフランモノメチルエーテル

DEAC = ジエチルアセトアミド、MMAC = モノメチルアセトアミド

MDP = ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

## 【0012】比較例1

ジエチレングリコールモノメチルエーテル 85重量%、

フッ化アンモニウム0.1重量%、残分水からなる溶液に室温10minで浸漬した

後、超純水でリンスを行い、乾燥した。側面壁に残存するレジスト残渣の剥離性および、A1合金層の表面の腐食状態について電子顕微鏡（SEM）観察を行った。レジスト残渣物は除去されていなかった。

#### 【0013】比較例2

DMAC 85重量%、フッ化アンモニウム0.2重量%、残分水からなる溶液を調製しようとしたがフッ化アンモニウムが析出した。

#### 【0014】比較例3

DMF 69重量%、フッ化アンモニウム1重量%、残分水からなる溶液に比較例1と同様に評価した。レジスト残渣物は除去されていたがTEOS膜のエッチングレートは7Å/minであった。

#### 【0015】

##### 【発明の効果】

本発明のレジスト剥離液組成物を使用することにより、反応性ガスを用いたドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を低誘電率膜への腐食をほとんどなく容易に剥離することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子の配線工程におけるドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を低温、短時間で完全に除去でき、低誘電率膜への影響の少ないレジスト用剥離液組成物を提供する。

【解決手段】

フッ素化合物を0.5重量%以下、アミド系溶剤－エーテル系溶剤混合溶媒と水から成ることを特徴とするレジスト剥離液組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-184941 |
| 受付番号    | 50200928857   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 第五担当上席 0094   |
| 作成日     | 平成14年 6月26日   |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月25日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社